



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 42 614 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 F 20/18
C 08 F 22/06
C 08 F 12/08
C 08 F 2/42

⑲ Aktenzeichen: 199 42 614.7
⑳ Anmeldetag: 7. 9. 1999
㉑ Offenlegungstag: 8. 3. 2001

DE 199 42 614 A 1

⑦ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:
Melchior, Martin, Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Höcker, Hartwig, Prof. Dr., 52076 Aachen, DE; Keul,
Helmut, Dr., 52074 Aachen, DE; Achten, Dirk, 52066
Aachen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Verfahren zur Herstellung von Telechelen und ihre Verwendung

⑥ Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von oligomeren und polymeren Telechelen auf Basis von Vinylpolymerisaten, die so hergestellten Telechelen sowie ihre Verwendung im Kunststoff-, Faser- oder Lackbereich.

DE 199 42 614 A 1

*2402.
2/21. 02.*

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von oligomeren und polymeren Telechelen, die so hergestellten Telechele sowie ihre Verwendung im Kunststoff-, Faser- oder Lackbereich.

5 Als Telechele werden im allgemeinen lineare Oligomere oder niedermolekulare lineare Polymere mit funktionellen Gruppen an beiden Kettenenden bezeichnet; eine umfassende Übersicht über die Herstellung von Telechelen findet man in Adv. Polym. Sci., 1987, 81, 168. Sie haben u. a. Bedeutung als Additive und als Bausteine (Prepolymere) für höhermolekulare Copolymere definierter Struktur (z. B. Blockcopolymere, Kammpolymere, Sternpolymere) erlangt. Insbesondere für die Verwendung von Telechelen als Bausteine für Copolymere ist eine möglichst exakte Bifunktionalität notwendig. Die bekanntesten Reaktionen zur Herstellung von Telechelen, die eine exakte Funktionalität von 2 aufweisen, sind Polyadditionsreaktionen (z. B. zu Polyurethanen, Polyharnstoffen), Polykondensationen (z. B. zu Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden) sowie ringöffnende anionische oder kationische Polymerisationen von heterocyclischen Monomeren (z. B. cyclische Ester, Carbonate, Acetale oder Ether), ggf. mit Abbruchreagenzien, die die gewünschten funktionellen Gruppen enthalten.

15 Für eine Verwendung in der Lackindustrie sind telechele Polyacrylate, d. h. niedermolekulare Acrylatcopolymere mit zwei definierten funktionellen Endgruppen, die an den üblicherweise in der Lackchemie verwendeten Vernetzungs-, Kettenverlängerungs- und/oder Kopplungsreaktionen teilnehmen können, von großem Interesse.

Mit keinem der oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Telechelen lassen sich jedoch telechele Polyacrylat-Copolymere herstellen.

20 In der Polymerchemie sind verschiedene Methoden bekannt, um Polyvinyl- oder Polyacrylatverbindungen mit funktionellen Endgruppen zu versehen. Oxidative Kettenspaltungen (z. B. mit Sauerstoff, Ozon sowie Osmium- oder Rutheniumtetroxid) verlaufen unspezifisch und/oder setzen Doppelbindungen in den Polymerketten als Angriffspunkt der Spaltung voraus. Eine exakte Bifunktionalität läßt sich so kaum erreichen. Setzt man in eine radikalische Polymerisation einen auf die Funktionalität zwei berechneten Anteil Monomere, die die gewünschte funktionelle Gruppe tragen, zu, so erhält man ein Produktgemisch mit einem mittleren Funktionalität von zwei, in dem bifunktionelle Moleküle neben tri- und höherfunktionellen, monofunktionellen aber auch nichtfunktionellen Polymermolekülen vorliegen. Dies beruht auf dem statistischen Charakter der radikalischen Polymerisation und auf einem schwer kontrollierbaren Einfluß der verschiedenen Abbruchreaktionen.

Setzt man anstelle der funktionelle Gruppen tragenden Monomere Initiatoren und/oder Abbruchreagenzien ein, die die gewünschten funktionellen Gruppen tragen (z. B. funktionalisierte Diazoverbindungen, funktionalisierte Peroxide oder Redoxinitiatoren), so wird eine Funktionalität von 2 im allgemeinen deshalb nicht erreicht, weil sich das Verhältnis der in Konkurrenz auftretenden Abbruchreaktionen Disproportionierung, Rekombination bzw. Abbruch durch Initiatorradikale oder Abbruchreagenz nicht gezielt steuern läßt. Bei der sog. "Dead end - Polymerisation" setzt man einen so großen Überschuß eines die gewünschte Endgruppe tragenden Initiators ein, daß praktisch jede Polymerkette mit einem Initiator-molekül abgebrochen wird und somit bifunktionell ist; man erreicht so allerdings nur sehr niedrige Molekulargewichte und die entstehenden Produkte werden aufgrund der großen Initiator-mengen unwirtschaftlich teuer.

Bei der Telomerisation, d. h. der Polymerisation von Vinyl- oder Acrylatmonomeren in Gegenwart von Kettenübertragungsreagenzien mit hohen Kettenübertragungskonstanten, erreicht man ebenfalls nur geringe Molekulargewichte, und die Anwendung bleibt auf wenige Fälle beschränkt (z. B. Polymerisation in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff, Dibrommethan oder funktionelle Gruppen tragenden Disulfiden). Da sich die Disproportionierung als Abbruchreaktion zwischen zwei aktiven Kettenenden nicht ganz unterdrücken läßt, findet man Funktionalitäten der Telechele kleiner 2. Zumindest im Falle der Halogenverbindungen ist auch eine nachträgliche polymeranaloge Umsetzung der Halogensubstituenten zu den gewünschten funktionellen Gruppen notwendig.

Telechele Polymethacrylate können durch Gruppentransferpolymerisation mit Ketensilylacetalen hergestellt werden, wobei die funktionellen Endgruppen durch Umwandlung der Silylgruppen gebildet werden. Nachteilig sind hier aber die hohen Reinheitsanforderungen an Monomer und Lösemittel sowie Preis und Verfügbarkeit der benötigten Initiatoren, wodurch ein solches Verfahren nur für Spezialanwendungen anwendbar wäre.

Aus der EP-A 613910 und EP-A 622378 ist bekannt, α,ω -Polymethacrylatdiole durch selektive Umesterung der terminalen Estergruppe eines α -hydroxyfunktioneller Polyalkylmethacrylats herzustellen. Dieses Verfahren weist mehrere Nachteile auf. Zum einen stellt man das (α -hydroxyfunktionelle Polyalkylmethacrylat durch radikalische Polymerisation in Gegenwart großer Mengen Mercaptoethanol her, was mit erheblicher Geruchsbelästigung verbunden ist. Zum anderen handelt es sich um einen mehrstufigen, energie- und zeitaufwendigen Prozeß, der das Abdestillieren des Überschusses Mercaptoethanol und des verwendeten Lösemittels, die Umesterung mit einem Überschuß eines Diols in Gegenwart eines Katalysators, die destillative Entfernung des Methanols, mehrmaliges Waschen des Produkts zur Entfernung des Katalysators und des überschüssigen Diols sowie noch weitere Reinigungsstufen umfaßt. Außerdem bleibt diese Reaktion auf die ausschließliche Verwendung von Alkylmethacrylaten beschränkt, da sonst die Umesterungsreaktion nicht mehr ausreichend selektiv an der terminalen Estergruppe der Kette abläuft.

Einen Spezialfall ohne Anwendungsbreite und wirtschaftliches Potential stellt auch die ringöffnende Polymerisation ungesättigter Heterocyclen dar (z. B. cyclische Ketenacetale, ungesättigte Spiroorthocarbonate); solche Monomere sind technisch nicht verfügbar.

Somit ist keine der bisher aufgeführten Methoden zur Herstellung der gewünschten telechelen Polyacrylate geeignet, da entweder die angestrebte Funktionalität nicht erreicht wird, die Methode nur auf einige wenige Spezialfälle beschränkt bleibt und/oder polymeranaloge Nachreaktionen erforderlich sind. Es ist ein Polymerisationsverfahren erforderlich, das bei einfacher Durchführbarkeit eine gute Kontrolle der Polymerisation und insbesondere der Endgruppen der Polymerketten ermöglicht. Ein solches Verfahren ist die lebende radikalische Polymerisation.

Die lebende radikalische Polymerisation stellt eine relativ junge Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation dar. Sie verbindet die Vorteile einer konventionellen radikalischen Polymerisation (einfaches Syntheseverfahren, kostengünstig, breite Monomerbasis) mit denen einer lebenden Polymerisation (Polymere mit definiertem Aufbau, / Mo-

lekulargewicht und -verteilung und Endgruppenfunktionalität). Das Ziel einer genauen Kontrolle der radikalischen Polymerisation wird hier durch einen reversiblen Kettenabbruch bzw. Blockierung ("end-capping") nach jedem Wachstumsschritt erreicht. Die Gleichgewichtskonzentration der polymerisationsaktiven Kettenenden ist dabei im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration der blockierten ("dormant") Kettenenden so gering, daß Abbruch- und Übertragungsreaktionen gegenüber der Wachstumsreaktion stark zurückgedrängt sind. Da das End-capping reversibel abläuft, bleiben alle Kettenenden "lebend", sofern kein Abbruchreagenz vorhanden ist. Dies ermöglicht die Kontrolle des Molekulargewichts, einen niedrigen Polymolekularitätsindex und gezielte Funktionalisierung der Kettenenden durch Abbruchreagenzien.

Erste Ansätze für eine kontrollierte radikalische Polymerisation unter Verwendung von Teraalkylthiuramdisulfiden werden bei Otsu et al. (Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982, 3, 127-132) beschrieben. Die Herstellung von Telechelen, deren funktionelle Gruppen zu einer weiteren Umsetzung oder Vernetzung mit in der Lackchemie gebräuchlichen funktionellen Gruppen fähig sind, wird hier nicht beschrieben.

Einen anderen Lösungsweg bietet die ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), bei der eine Übergangsmetall-Komplexverbindung ML_X ein übertragbares Atom oder Atomgruppe X (z. B. Cl, Br) aus einer organischen Verbindung RX abstrahiert unter Bildung einer oxidierten Komplexverbindung $ML_X^+X^-$ und eines organischen Radikals R^\bullet , das sich an ein Vinylmonomer Y unter Bildung des Kohlenstoffradikals RY^\bullet addiert. Dieses Radikal kann mit der oxidierten Komplexverbindung unter Übertragung von X zu RYX und ML_X abreagieren, welches eine neue ATRP und damit einen weiteren Wachstumsschritt auslösen kann. Die polymerisationsaktive Spezies RY^\bullet ist somit durch die abstrahierbare Gruppe X mit Hilfe der Übergangsmetallverbindung, die den Redoxprozeß ermöglicht, reversibel blockiert.

Dieser Ansatz wird u. a. von Sawamoto et al. (M = Ru, X = Cl; Macromolecules 1995, 28, 1721; Macromolecules 1996, 29, 1070), Percec et al. (M = Cu, RX = Arylsulfonylhalogenid; Macromolecules 1995, 28, 7970), der Fa. Du Pont (M = Co (u. a.), R^\bullet aus $R-N=N-R$; WO 95/25765) und insbesondere von Matyjaszewski et al. (WO 96/30421, WO 97/18247) beschrieben. In den letztgenannten Dokumenten werden auch (Co)polymere mit ein oder zwei funktionellen Endgruppen beschrieben, wobei diese Endgruppen polymeranalog aus den zunächst immer vorliegenden Halogenid-Endgruppen gebildet werden. Dieses Verfahren weist aber den Nachteil auf, daß zur Herstellung der gewünschten Telechele nach der eigentlichen Polymerisationsreaktion noch ein oder mehrere Reaktionsschritte notwendig sind, um die Halogenidgruppen zu den gewünschten funktionellen Gruppen umzuwandeln, wobei andere Gruppen, wie z. B. die Estergruppen der Acrylatmonomere, unangetastet bleiben müssen. Außerdem weist das ATRP-Verfahren den Nachteil auf, daß die Polymere durch ein aufwendiges Reinigungsverfahren vom verwendeten Katalysatorsystem (Cu, Bipyridin) abgetrennt werden müssen. Rückstände von Cu beeinträchtigen die Färbung und das Gebrauchsverhalten der so erhaltenen Polymere.

Aus der US-A 4581429 sind Alkoxyamine bekannt, die durch Reaktion von linearen oder cyclischen Nitroxiden wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) mit organischen Kohlenstoff-basierten Radikalen gebildet werden, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Vinylpolymeren unter Verwendung dieser Initiatoren. Bei Temperaturen $>100^\circ\text{C}$ kann die C-ON-Bindung reversibel unter Rückbildung des C-Radikals ("active species") und des stabilen Nitroxidradikals gespalten werden. Das Gleichgewicht liegt hierbei weit auf der Seite des Alkoxyamins ("dormant species"). Ergebnis dieser Reaktion ist eine geringe stationäre Radikalkonzentration, die bei der radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren dazu führt, daß bimolekulare Abbruchreaktionen gegenüber der unimolekularen Wachstumsreaktion kinetisch benachteiligt sind. So werden Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt und eine "lebende" Reaktionsführung bei der radikalischen Polymerisation möglich. Hydroxyfunktionelle Endgruppen werden ebenfalls beschrieben und hier durch polymeranaloge reduktive Abspaltung der TEMPO-Endgruppen mit Zn/Essigsäure erreicht.

Die Herstellung von Vinylpolymeren durch lebende radikalische Polymerisation ("Stable Free Radical Polymerization", SFRP) auf Basis von Alkoxyaminen beschreiben Hawker et al. (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 11185; Macromolecules 199, 28, 2993) sowie Georges et al. (Xerox Comp., US 5322912, US 5401804, US 5412047, US 5449724, WO 94/11412, WO 95/26987, WO 95/31484). Die Kohlenstoff-Radikale werden dabei durch Anlagerung von Radikalstartern (Peroxide, Azoinitiatoren) an radikalisch polymerisierbare Monomere hergestellt; diese Radikale werden dann in situ von TEMPO zu Alkoxyaminen abgefangen. Diese Alkoxyamine stellen die eigentlichen Initiatoren dar, da sie bei Temperaturen $>100^\circ\text{C}$ reversibel in Radikale gespalten werden und so die Polymerisation der zudosierten Monomere starten können. Bei der Polymerisation ist dann die Zahl der wachsenden Ketten (und damit das Molekulargewicht) durch die Konzentration der Alkoxyamin-Initiatoren bestimmt. Dieses Polymerisationsverfahren bietet gegenüber der ATRP den Vorteil der Metallfreiheit, d. h. der aufwendige Schritt der Abtrennung des Cu-Katalysators und seiner Umsetzungsprodukte entfällt hier. Difunktionelle Telechele sind bislang nur durch kettenanaloge Umsetzungen (oxidative Abspaltung der Tempo Endgruppe) erhalten worden. Die Synthese von Polyacrylat-Telechelen, deren funktionelle Gruppen zu einer weiteren Umsetzung oder Vernetzung mit in der Lackchemie gebräuchlichen funktionellen Gruppen fähig sind, durch Anwendung difunktioneller Alkoxyamininitiatoren wurde bisher nicht beschrieben.

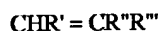
Die WO 97/46593 beschreibt die Herstellung von hydroxytelechelen Butadienpolymeren durch SFRP. Die Polymerisation von Butadien erfolgt in Anwesenheit von H_2O_2 und TEMPO in einem polaren Lösungsmittel. H_2O_2 reagiert als Starter sowie als Terminierungsreagenz. Erhalten werden Oligomere <3000 mit einem Polymolekularitätsindex von 1,3-3,4 und OH-Funktionalitäten von 0,59-1,69. Die Verwendung von funktionalisierten Alkoxyamin-Initiatoren und/oder Acrylatmonomeren oder Styrol ist hier nicht beschrieben.

Die Verwendung von Alkoxyamin-Initiatoren, die zusätzlich funktionelle Gruppen tragen, die zu einer weiteren Umsetzung oder Vernetzung mit in der Lackchemie gebräuchlichen funktionellen Gruppen fähig sind, zur Herstellung telecheler Polyacrylat-Copolymere ist in keinem der aufgeführten Dokumente oder Verfahren des Stands der Technik beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von oligomeren und polymeren Telechelen $Y-Q-OH$, das die o. g. Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Insbesondere wird also nach einem Verfahren gesucht, das es erlaubt, in einfacher Weise möglichst in einem Reaktionsschritt ohne nachträgliche Aufreinigung ein Homo- oder Copolymer aus einem oder mehreren Vinylmonomeren, insbesondere Acrylat-

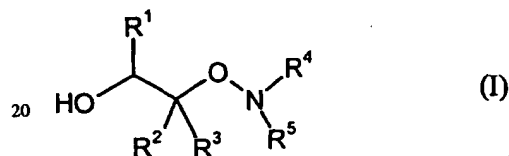
monomeren und Styrol, mit gezielt eingestelltem Molekulargewicht und niedrigem Polymolekularitätsindex herzustellen und mit zwei funktionellen Endgruppen (Y, OH) zu funktionalisieren, wobei Y eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe darstellt. Das erhaltene Polymere soll darüber hinaus eine zur Verarbeitung ausreichende thermische Stabilität von $\geq 200^\circ\text{C}$ aufweisen.

- 5 Diese Aufgabe konnte gelöst werden durch eine radikalische (Co)polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere der Formel



10 worin

R', R'', R''' unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-Alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, auch weitere Substituenten wie z. B. Ethergruppen enthalten können und auch Bestandteil einer Ringstruktur, z. B. bei einem cyclischen Anhydrid, Ester, Amid oder Kohlenwasserstoff sein können, nach der Methode der "lebenden" radikalischen Polymerisation SFRP in Gegenwart eines funktionalisierten Alkoxyamin-Initiators der allgemeinen Strukturformel I:

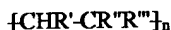


wobei

- 25 R¹, R², R³ unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, und R⁴, R⁵ unabhängig voneinander aliphatische, cycloaliphatische oder gemischt aliphatisch/aromatische Reste mit 1-24 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines 4-8-gliedrigen Rings sein können, darstellen, worin das dem Alkoxyamin-Stickstoffatom direkt benachbarte Kohlenstoffatom der Reste R⁴ und R⁵ jeweils mit 3 weiteren organischen Substituenten (d. h. nicht Wasserstoff) oder einem doppelt gebundenen Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom und einem weiteren organischen Substituenten (nicht Wasserstoff) substituiert ist, und worin mindestens einer der Reste R⁴, R⁵ eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthalten kann, gegebenenfalls in Gegenwart von bzw. durch nachträgliche Zugabe eines Funktionalisierungsreagenzes, das nach Verbrauch der Monomere die Ketten abbricht und das mindestens eine C=C-Doppelbindung und eine mit

- 35 Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y trägt. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Polymere tragen 2 endständig eingebaute funktionelle Gruppen: ein Kettenende ist mit der OH-Gruppe des Alkoxyamin-Initiators substituiert; die zweite funktionelle Gruppe Y wird entweder über das Funktionalisierungsreagenz (Variante 1, monofunktionalisierter Alkoxyamin-Initiator) oder über den Alkoxyamin-Initiator (Variante 2, difunktionalisierter Alkoxyamin-Initiator) endständig in das Polymer eingeführt.

- 40 Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren erhaltenen Telechele Y-Q-OH, wobei Q einen ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest des Molekulargewichts $500 \leq M_n \leq 10000$ der Formel



45 darstellt, worin

n eine ganze Zahl im Bereich $3 \leq n \leq 500$ ist und worin R', R'', R''' unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-Alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, auch weitere Substituenten wie z. B. Ethergruppen enthalten können und auch Bestandteil einer Ringstruktur, z. B. bei einem cyclischen Anhydrid, Ester, Amid oder Kohlenwasserstoff sein können, und

- 50 Y eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe darstellt.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Telechele als Bausteine für Kunststoffe, Klebstoffe oder Fasern sowie als Bindemittel, Bindemittelkomponente oder Bausteine für Bindemittelkomponenten in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen.

- 55 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst zwei Varianten, die zu den gewünschten Telechelen Y-Q-OH führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren nach Variante 1 beinhaltet die (Co)-Polymerisation oder -Oligomerisation von geeigneten Monomeren A durch einen monofunktionalisierten Alkoxyamin-Initiator B der allgemeinen Strukturformel I, der – außer seiner OH-Gruppe – keine weitere mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxide reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthält, und wobei die Reste R¹ bis R⁵ ansonsten die bei Formel I genannte Bedeutung haben, gefolgt von einer Endgruppenfunktionalisierung dieses Polymers durch ein geeignetes Funktionalisierungsreagenz C nach vollständigem Umsatz der Monomere.

- 60 Das Reagenz C trägt dabei eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y und kann während der Polymerisation zugegen sein oder dem Ansatz nach weitgehend vollständigem Verbrauch der Monomere zugegeben werden. Es bricht die ein radikalisches Kettenende tragenden Polymerketten nach vollständigem Umsatz der Monomere ab und führt so zu einer Endgruppenfunktionalisierung des zweiten Kettenendes mit der funktionellen Gruppe Y.

Das erfindungsgemäße Verfahren nach Variante 2 beinhaltet die Verwendung difunktionalisierten Alkoxyamin-Initiatoren der allgemeinen Strukturformel I, wobei die Reste R¹ bis R⁵ die o. g. Bedeutung haben; diese Alkoxyamin-Initia-

toren enthalten jedoch – im Unterschied zu Variante 1 – zwingend eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y. Bei dieser Variante wird ohne Einsatz eines zusätzlichen Funktionalisierungsreagenzes C ein Telechel der gewünschten Struktur erhalten.

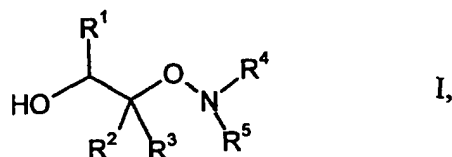
Erfindungsgemäß können bei den radikalisch polymerisierbaren Monomeren A prinzipiell alle aus dem Stand der Technik bekannten radikalisch polymerisierbaren Olefine und substituierten Olefine eingesetzt werden. Als Substituenten kommen z. B. in Frage: H, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1–20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls auch weitere Substituenten tragen können, α,β -ungesättigte lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylreste, die gegebenenfalls auch weitere Substituenten tragen können, Cycloalkylreste, die auch Heteroatome wie z. B. O, N oder S im Ring und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen können, gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylreste, Halogen, CN, CF₃, COOR, COR.

Die radikalisch polymerisierbare Doppelbindung kann auch Teil eines Rings sein, wie z. B. bei cyclischen Olefinen oder olefinisch ungesättigten Anhydriden, Estern, Amiden oder Imiden.

Bevorzugt eingesetzte Monomere umfassen: (Meth)acrylsäureester von C₁–C₂₀-Alkoholen, Acrylnitril, Cyanoacrylsäureester von C₁–C₂₀-Alkoholen, Maleinsäurediester von C₁–C₆-Alkoholen, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyridine, Vinyl(alkylpyrrole), Vinyloxazole, Vinyloxazoline, Vinylthiazole, Vinylimidazole, Vinylpyrimidine, Vinylketone, Styrol oder Styrolerivate, die in α -Stellung einen C₁–C₆-Alkylrest oder Halogen tragen und bis zu 3 weitere Substituenten am aromatischen Ring tragen.

Besonders bevorzugt werden Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder Styrol eingesetzt. Es können auch beliebige Gemische der o. g. Monomeren eingesetzt werden.

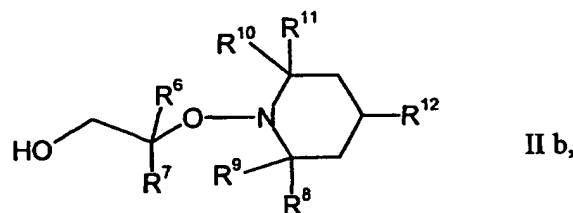
Erfindungsgemäß können als Komponente B funktionalisierte Alkoxyamin-Initiatoren der allgemeinen Strukturformel I eingesetzt werden,



wobei

R¹, R², R³, R⁴, und R⁵ die o. g. Bedeutung haben, und worin mindestens einer der Reste R⁴, R⁵ eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthalten kann.

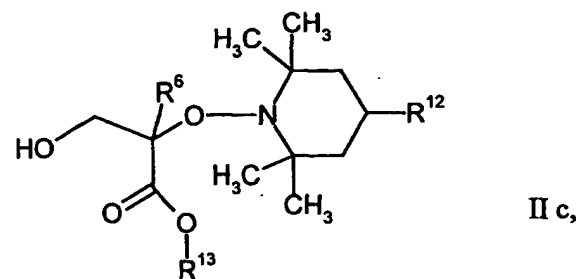
Bevorzugt werden Alkoxyamin-Initiatoren der allgemeinen Strukturformel IIb:



worin

R⁶ = H oder CH₃ ist, R⁷ einen ggf. substituierten Benzolrest oder eine Estergruppe der Formel -C(=O)OR¹³ darstellt, worin R¹³ eine (cyclo)aliphatische Alkylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen ist, R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander C₁–C₂₀-(Cyclo)alkyl- oder C₆–C₂₄-Arylreste bzw. C₇–C₂₄-aliphatisch/aromatische Kohlenwasserstoffreste sein können, die zusätzlich Cyanogruppen, Ethergruppen, Amidgruppen oder OH-Gruppen enthalten können und auch Teil einer Ringstruktur sein können, und R¹² entweder Wasserstoff oder eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y ist oder enthält, auf Basis von Acrylat- und Methacrylat-Monomeren, wie sie in der Lacktechnologie üblicherweise in Polyacrylat-(Co)polymeren verwendet werden, eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind Alkoxyamin-Initiatoren der Strukturformel IIc:



worin

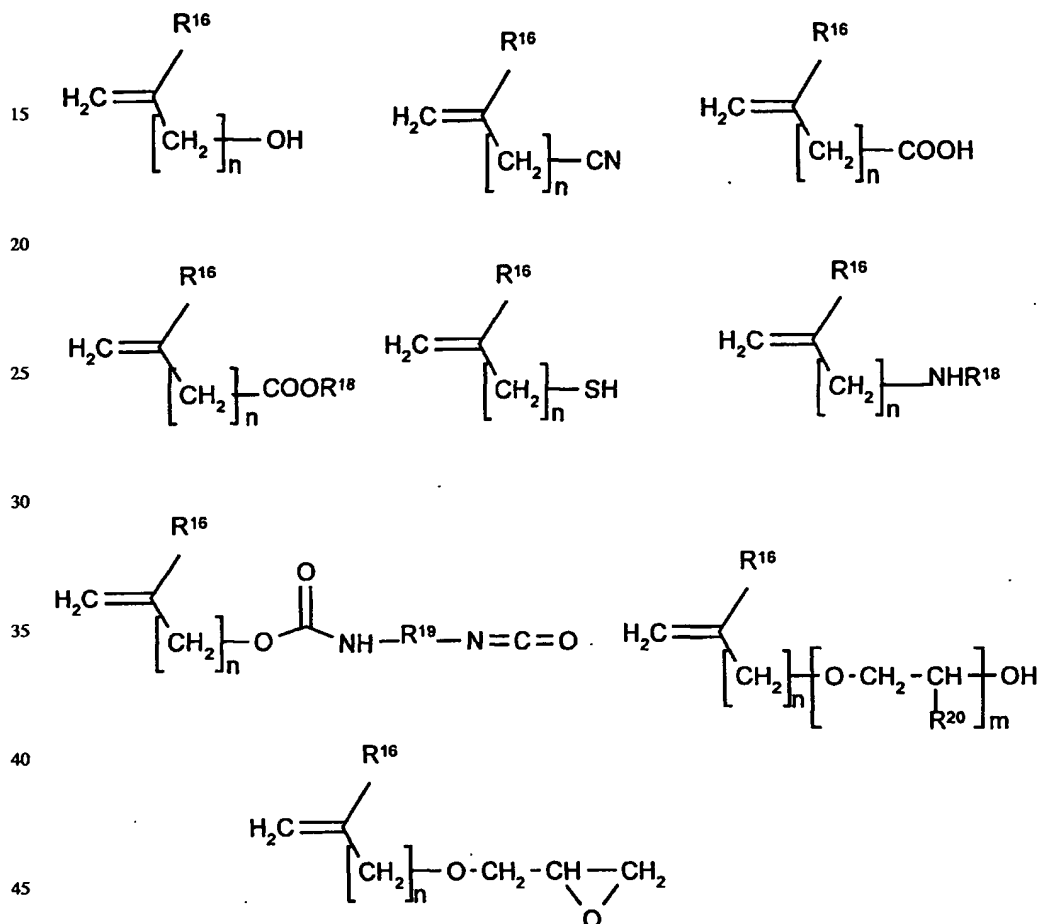
R⁶ = H oder CH₃ ist, R¹² = H oder eine der funktionellen Gruppen OH, NH₂ oder NHR ist, und R¹³ = CH₃ oder C₄H₉ ist.

Ob der verwendete Alkoxyamin-Initiator B eine funktionelle Gruppe Y nach o. g. Definition trägt oder nicht, hängt davon ab, in welcher der beiden Verfahrensvarianten (s. o.) er eingesetzt wird. In Variante 1 verwendet man Alkoxyamin-

Initiatoren B, die frei von funktionellen Gruppen Y nach o. g. Definition sind; in Variante 2 verwendet man Alkoxyamin-Initiatoren B, die eine funktionelle Gruppe Y laut o. g. Definition in einem der Reste R^4 , R^5 oder R^{12} enthalten.

Beim Funktionalisierungsreagenz C handelt es sich um eine Verbindung der Formel $R^{14}R^{15}C=CR^{16}(R^{17}-Y)$, die mindestens eine olefinische Doppelbindung und mindestens eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthält, wobei zwischen der Doppelbindung und Y ein Kohlenstoffrest R^{17} vorhanden sein muß, der eine lineare oder verzweigte, ggf. substituierte Alkylkette mit einer Mindestlänge von 1 Methylengruppe darstellt, und wobei R^{14} , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen. In manchen Fällen, aber nicht bevorzugt, kann auch ein Gemisch solcher Verbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt wählt man die Komponente C aus Verbindungen der Gruppe



wobei

R^{16} Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylkette und R^{18} und R^{19} beliebige C_1 - C_{24} -Kohlenwasserstoffreste darstellen, R^{20} Wasserstoff oder ein C_1 - C_{24} -Alkylrest, bevorzugt Methyl ist, $n = 1-4$ und $m = 1-10$ sein kann, aus.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von 2-Propen-1-ol, 3-Buten-1-ol, 4-Penten-1-ol, 5-Hexen-1-ol oder ihrer durch Addition von 1-10 mol Propylenoxid an die OH-Gruppe erhaltenen propoxylierten Derivate.

Das Reagenz C kann während der Polymerisation zugegen sein oder dem Ansatz nach weitgehend vollständigem Verbrauch der Monomere zugegeben werden; es bricht die ein radikalische Kettenende tragenden Polymerketten nach vollständigem Umsatz der Monomere ab und führt so zu einer Endgruppenfunktionalisierung des zweiten Kettenendes mit der funktionellen Gruppe Y.

Zur Herstellung der gewünschten Telechele nach dem erfindungsgemäßen Verfahren müssen die Komponenten Monomer und Alkoxyamin-Initiator und gegebenenfalls Funktionalisierungsreagenz in einem bestimmten Verhältnis vorliegen.

Das Verhältnis von Monomerem zum Alkoxyamin-Initiator richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad des Telechels. Da es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine lebende Polymerisation handelt, die im Wesentlichen frei von Abbruch- oder Übertragungsreaktionen ist, und sich das gegebenenfalls eingesetzte Funktionalisierungsreagenz (aufgrund seiner im Vergleich zu den Monomeren deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit mit Radikalen) erst nach Verbrauch des Monomeren an die aktiven Kettenenden addiert, kann der Fachmann leicht die bei gegebener Ausgangsmonomerkonzentration $[M_0]$ und erwünschtem Umsatz x_p die erforderliche Initiatorkonzentration $[I]$ berechnen, wenn er den Polymerisationsgrad P_n erreichen will:

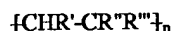
$$[I] = x_p \cdot [M]_0 / P_n$$

wobei

$x_p = ([M]_0 - [M]) / [M]_0$ den Umsatz und $[M]$ die aktuelle Monomerkonzentration beim Umsatz x_p darstellt. Hieraus wird ersichtlich, daß sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Telechele beliebigen Molekulargewichts herstellen lassen. Bevorzugt werden aber Molekulargewichte von $500 \leq M_n \leq 10.000$, besonders bevorzugt Molekulargewichte von $1000 < M_n < 5000$ eingestellt. Die erhaltenen Polymolekularitätsindizes sind recht niedrig und liegen i. a. im Bereich von $1,1 < M_w/M_n < 1,8$, in den meisten Fällen im Bereich von $1,2 < M_w/M_n < 1,5$.

Wird ein Funktionalisierungsreagenz C verwendet (Variante 1), so setzt man dieses in einer solchen Menge ein, die einem molaren Verhältnis von C=C-Doppelbindungen im Funktionalisierungsreagenz C zum Alkoxyamin-Initiator B von mindestens 1 : 1, bevorzugt mindestens 5 : 1 entspricht.

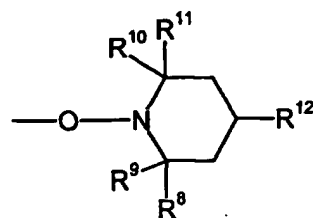
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Telechele weisen die allgemeine Formel Y-Q-OH auf, wobei Q einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest des Molekulargewichts $500 \leq M_n \leq 10000$ der Formel



darstellt,

worin

n eine ganze Zahl im Bereich $3 \leq n \leq 500$ ist und worin R', R'', R''' unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-Alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, auch weitere Substituenten wie z. B. Ethergruppen enthalten können und auch Bestandteil einer Ringstruktur, z. B. bei einem cyclischen Anhydrid, Ester, Amid oder Kohlenwasserstoff sein können. Sie enthalten eine Hydroxygruppe als Endgruppe sowie ein Alkoxyamin-Fragment der Formel



wobei

R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl- oder C₆-C₂₄-Arylester bzw. C₇-C₂₄-aliphatisch/aromatische Kohlenwasserstoffreste sein können, die zusätzlich Cyanogruppen, Ethergruppen, Amidgruppen oder OH-Gruppen enthalten und auch Teil einer Ringstruktur sein können, und R¹² eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y als zweite Endgruppe des Polymers enthält.

Die Polymere weisen Funktionalitäten (Y + OH) von 1,5 bis 2,0; in den meisten Fällen jedoch von > 1,8 bis 2,0; nie jedoch > 2,0 auf. Eine der beiden Endgruppen kann auch in derivatisierter bzw. geschützter Form vorliegen, wobei sich dann Funktionalitäten von 0,7 bis 1,0; in den meisten Fällen von > 0,8 bis 1,0 ergeben.

Die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 180°C, bevorzugt zwischen 80° und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 90° und 130°C durchgeführt werden. Sie kann lösemittelfrei (im Monomer bzw. Monomeregemisch) als auch in einem in der Lacktechnologie bekannten organischen Lösemittel durchgeführt werden. Sie kann an der Luft oder in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden; bevorzugt verwendet man eine Schutzgasatmosphäre (z. B. Stickstoff oder Argon).

Die erfindungsgemäßen Telechele Y-Q-OH können als Bausteine in Blockcopolymeren eingesetzt werden, die z. B. in Kunststoffen, Fasern, Klebstoffen oder Bindemitteln oder Bindemittelkomponenten in Beschichtungsmitteln enthalten sind. Je nach chemischer Natur der Kunststoffe, Fasern, Klebstoffe oder Bindemittel sowie der Funktionalitäten der übrigen darin enthaltenen Bausteine kann die funktionelle Gruppe Y des Telechels so gewählt werden, daß die Aufbauaktionen zum Blockcopolymer leicht und kontrolliert ablaufen. Über die Monomerzusammensetzung des Mittelblocks Q des Telechels können in die daraus hergestellten Blockcopolymere Eigenschaften wie z. B. Härte, Flexibilität, Hydrophobie, Hydrophilie, gezielte Unverträglichkeiten oder zusätzliche Funktionalitäten gezielt eingeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Telechele können auch unmodifiziert je nach Funktionalität Y als Bindemittel, Bindemittelkomponente, Härter oder Härterkomponente in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen eingesetzt werden.

Beispiele

Alle Angaben in % beziehen sich auf das Gewicht.

Herstellung eines erfindungsgemäßen Telechels (Tabelle 1)

In einen Glaskolben gibt man unter Stickstoffatmosphäre 1 eq Alkoxyamin-Initiator und dazu x eq Monomeres (Varianten 1 und 2) und gegebenenfalls y eq Funktionalisierungsreagenz (Variante 1). Der Ansatz wird unter Stickstoff auf Reaktionstemperatur erhitzt und t h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird Restmonomeres und ggf. Funktionalisierungsreagenz im Vakuum abgezogen.

Tabelle 1:

Alkoxyamin- Initiator	Vari- ante	Zeit t [h]	Tempe- ratur [°C]	y = eq. Allylalkohol	x = eq. Monomer	Ausbeute [%]	M_n (ber.) ¹	M_n (GPC) ²	M_w/M_n (GPC) ²	Funktionalität ³ a) b)	
HOST	1	50	130	5	Styrol 40	82	--	3700	1.18	--	1,2
HOST	1	50	130	10	Styrol 40	81	--	3900	1.22	--	1,5
HSTOH	2	4	130	0	Styrol 40	53	2460	2190	1,24	> 1,9	1,85
HSTOH	2	3	130	0	Styrol 20 / MA 20	51	2110	2140	1,28	> 1,9	> 1,9
HSTOH	2	3	130	0	Styrol 20 / MMA 20	38	1660	1990	1,43	1,8	> 1,9
HSTOH	2	4	130	0	Styrol 20 / BuA 20	56	2760	2720	1,31	1,9	1,8
HSTOH	2	4	130	0	Styrol 20 / BuMA 20	41	2170	2400	1,49	1,7	1,9

Alkoxyamin-Initiator	Variante	Zeit t [h]	Temperatur [°C]	y = eq. Allylalkohol	x = eq. Monomer	Ausbeute [%]	M _n (ber.) ¹	M _n (GPC) ²	M _w /M _n (GPC) ²	Funktionalität ³ a) b)	
HOSTOH	2	4	130	0	Styrol 20 / t-BuA 20	52	2540	2420	1,23	1,9	1,8
HOSTOH	2	4	130	0	Styrol 20 / t-BuMA 20	37	1930	2080	1,47	1,8	> 1,9
HOMATOH	2	16	130	0	Styrol 20 / t-BuA 20	46	2210	2500	1,34	1,7	1,9

Legende zu Tabelle 1:

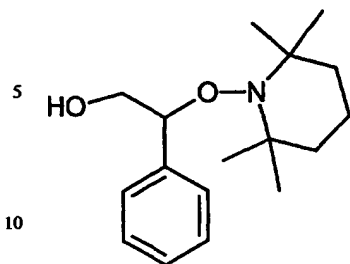
¹ M_n (ber.): Aus $[M]_0/[I]_0$ und dem Umsatz berechnetes Molekulargewicht.

² GPC: Elutionsmittel THF; Polystyroleichung; M_n und M_w/M_n der erhaltenen Polymere.

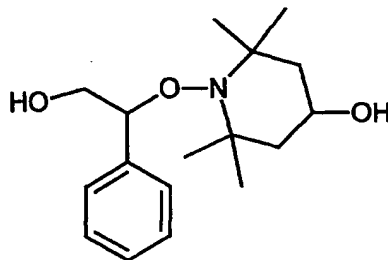
³ Funktionalität: bestimmt aus ³¹P-NMR-Spektren nach Funktionalisierung der Polymere mit Diphenylchlorophosphat; Funktionalisierung bezogen auf: a) M_n (ber.); b) M_n (GPC); Genauigkeit jeweils ± 0,1.

Verwendete Monomere: Styrol, Methylacrylat (MA), Methylmethacrylat (MMA), n-Butylacrylat (BA), n-Butylmethacrylat (BMA), tert.-Butylacrylat (t-BA), tert.-Butylmethacrylat (t-BMA).

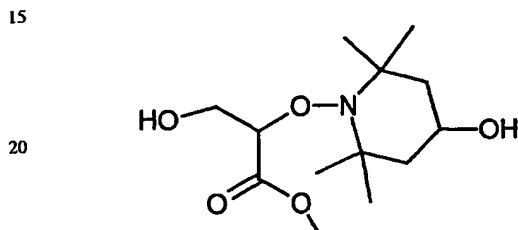
Verwendete Alkoxyamininitiatoren:



HOST



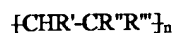
HOSTOH



HOMATOH

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen Y-Q-OH des Molekulargewichts $500 < M_n < 10000$, wobei Q einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest des Molekulargewichts $500 \leq M_n \leq 10000$ der Formel

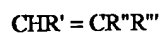


darstellt,

worin

n eine ganze Zahl im Bereich $3 \leq n \leq 500$ ist und worin R', R'', R''' unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-Alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, auch weitere Substituenten wie z. B. Ethergruppen enthalten können und auch Bestandteil einer Ringstruktur, z. B. bei einem cyclischen Anhydrid, Ester, Amid oder Kohlenwasserstoff sein können, und worin Y eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe darstellt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

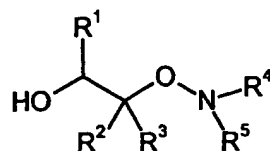
A) radikalisch polymerisierbare Monomere A, die keine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthalten, der Formel



worin

R', R'', R''' unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-Alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, auch weitere Substituenten wie z. B. Ethergruppen enthalten können und auch Bestandteil einer Ringstruktur, z. B. bei einem cyclischen Anhydrid, Ester, Amid oder Kohlenwasserstoff sein können, mit

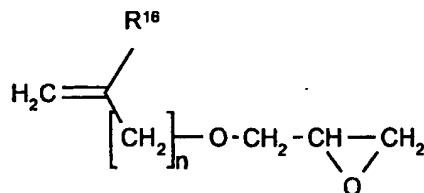
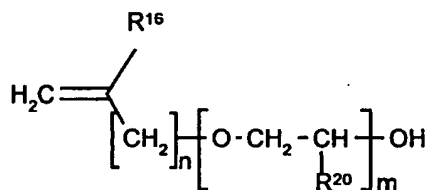
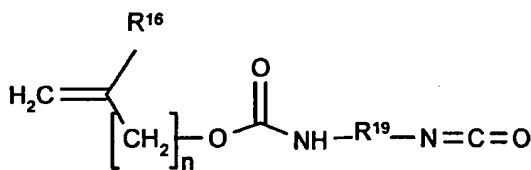
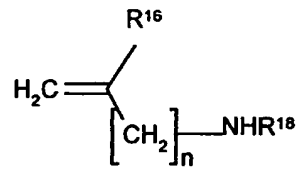
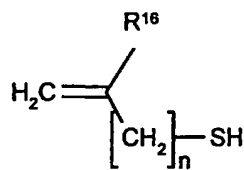
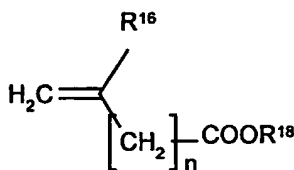
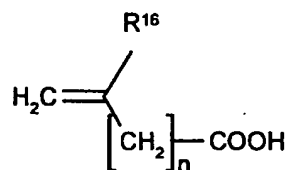
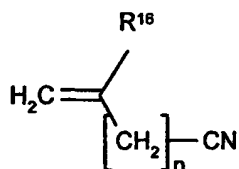
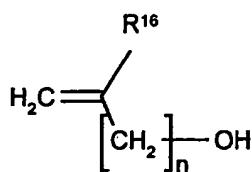
B) einem funktionalisierten Alkoxyamin-Initiator B der allgemeinen Strukturformel I:



wobei

R¹, R², R³ unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, und R⁴, R⁵ unabhängig voneinander aliphatische, cycloaliphatische oder gemischt aliphatisch/aromatische Reste mit 1-24 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines 4-8-gliedrigen Rings sein können, darstellen, worin das dem Alkoxyamin-Stickstoffatom direkt benachbarte Kohlenstoffatom der Reste R⁴ und R⁵ jeweils mit 3 weiteren organischen Substituenten (d. h. nicht Wasserstoff) oder einem doppelt gebundenen Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom und einem weiteren organischen Substituenten (nicht Wasserstoff) substituiert ist, und worin mindestens einer der Reste

- R^4, R^5 eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthalten kann, gegebenenfalls in Gegenwart von bzw. durch nachträgliche Zugabe C) eines Funktionalisierungsreagenzes C der allgemeinen Formel $R^{14}R^{15}C=CR^{16}(R^{17}-Y)$, das nach Verbrauch der Monomere die Ketten abbricht, und eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthält, wobei zwischen der Doppelbindung und Y ein Kohlenstoffrest R^{17} vorhanden sein muß, der eine lineare oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylkette mit einer Mindestlänge von 1 Methylengruppe darstellt, und wobei R^{14}, R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen, oder eines Gemischs solcher Verbindungen, nach der Methode der "lebenden" radikalischen Polymerisation umgesetzt.
2. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder Styrol bzw. ein Gemisch solcher Monomere eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Alkoxyamin-Initiatoren der Formel I eingesetzt werden, die – außer ihrer OH-Gruppe – keine weiteren mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähigen funktionellen Gruppen Y enthalten, und daß vor, während oder nach beendeter Polymerisation 1–5 Äquivalente der Komponente C, bezogen auf Komponente B, zugegeben werden.
4. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Formeln

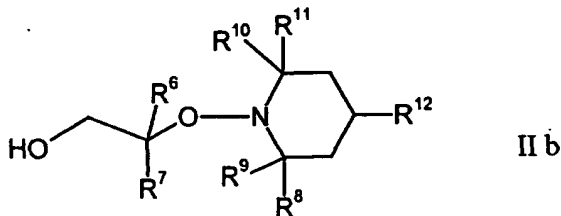


wobei

- R^{16} Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylkette und R^{18} und R^{19} beliebige C_1 - C_{24} -Kohlenwasserstoffreste darstellen, R^{20} Wasserstoff oder ein Alkylrest, bevorzugt Methyl ist, $n = 1-4$ und $m = 1-10$ sein kann, eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe 2-Propen-1-ol, 3-Buten-1-ol, 4-Penten-1-ol, 5-Hexen-1-ol oder ihrer durch Addition von 1–10 mol Propylenoxid an die OH-Gruppe erhaltenen propoxylierten Derivate, eingesetzt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Alkoxyamin-Initiatoren der Formel I eingesetzt werden, wobei mindestens einer der Reste R^4, R^5 eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthalten kann, gegebenenfalls in Gegenwart von bzw. durch nachträgliche Zugabe C) eines Funktionalisierungsreagenzes C der allgemeinen Formel $R^{14}R^{15}C=CR^{16}(R^{17}-Y)$, das nach Verbrauch der Monomere die Ketten abbricht, und eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthält, wobei zwischen der Doppelbindung und Y ein Kohlenstoffrest R^{17} vorhanden sein muß, der eine lineare oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylkette mit einer Mindestlänge von 1 Methylengruppe darstellt, und wobei R^{14}, R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen, oder eines Gemischs solcher Verbindungen, nach der Methode der "lebenden" radikalischen Polymerisation umgesetzt.

nelle Gruppen Y enthält, und daß kein Funktionalisierungsreagenz C verwendet wird.

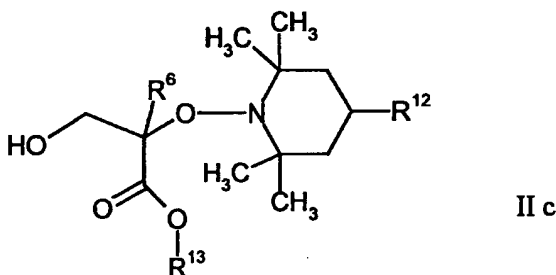
7. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Alkoxyamin-Initiatoren der Formel IIb



worin

15 $R^6 = H$ oder CH_3 ist, R^7 einen ggf. substituierten Benzolrest oder eine Estergruppe der Formel $-C(=O)OR^{13}$ darstellt, worin R^{13} eine (cyclo)-aliphatische Alkylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen ist, R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander C_1 – C_{20} -(Cyclo)alkyl- oder C_6 – C_{24} -Arylreste bzw. C_7 – C_{24} -aliphatisch/aromatische Kohlenwasserstoffreste sein können, die zusätzlich Cyanogruppen, Ethergruppen, Amidgruppen oder OH-Gruppen enthalten und auch Teil einer Ringstruktur sein können, und R^{12} eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y enthält, auf Basis von Acrylat- und Methacrylat-Monomeren eingesetzt werden.

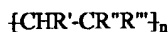
20 8. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Alkoxyamin-Initiatoren der Formel IIc



worin

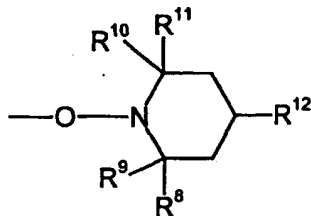
35 $R^6 = H$ oder CH_3 ist, R^{12} eine der funktionellen Gruppen OH, NH_2 oder NHR ist, und $R^{13} = CH_3$ oder C_4H_9 ist, eingesetzt werden.

40 9. Gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 erhaltene Telechele der Formel Y-Q-OH, wobei Q einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest des Molekulargewichts $500 \leq M_n \leq 10000$ der Formel



worin

45 n eine ganze Zahl im Bereich $3 \leq n \leq 500$ ist und worin R' , R'' , R''' unabhängig voneinander H, C_1 – C_{20} -(Cyclo)alkyl, C_6 – C_{24} -Aryl, Halogen, CN, C_1 – C_{20} -Alkylester oder -amid, C_6 – C_{24} -Arylester oder -amid sein können, auch weitere Substituenten wie z. B. Ethergruppen enthalten können und auch Bestandteil einer Ringstruktur, z. B. bei einem cyclischen Anhydrid, Ester, Amid oder Kohlenwasserstoff sein können, darstellt, enthaltend eine Hydroxygruppe als Endgruppe sowie ein Alkoxyamin-Fragment der Formel



wobei

60 R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander C_1 – C_{20} -(Cyclo)alkyl- oder C_6 – C_{24} -Arylreste bzw. C_7 – C_{24} -aliphatisch/aromatische Kohlenwasserstoffreste sein können, die zusätzlich Cyanogruppen, Ethergruppen, Amidgruppen oder OH-Gruppen enthalten und auch Teil einer Ringstruktur sein können, und R^{12} eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren, Anhydriden und/oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y als zweite Endgruppe des Polymers enthält.

65 10. Verwendung der Telechele gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 als Bausteine für Kunststoffe, Klebstoffe oder Fasern sowie als Bindemittel, Bindemittelkomponenten oder Bausteine für Bindemittelkomponenten in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen.